

BEST AVAILABLE COPY

⑤1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

⑤2

Int. Cl.:

C 08 g. 39/02

Deutsche Kl.:

39 b5. 39/02

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 2 252 258

Aktenzeichen: P 22 52 258.3

Anmeldetag: 25. Oktober 1972

Offenlegungstag: 9. Mai 1974

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑲

Bezeichnung:

Schwerentflammbare thermoplastische Polyester

⑳

Zusatz zu: —

㉑

Ausscheidung aus: —

㉒

Anmelder:

Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning,
6000 Frankfurt

Vertreter gem. § 16 PatG: —

㉓

Als Erfinder benannt:

Racky, Werner, Dipl.-Chem. Dr., 6202 Wiesbaden-Biebrich; Kleiner,
Hans-Jerg, Dipl.-Chem. Dr., 6232 Bad Soden;
Herwig, Walter, Dipl.-Chem. Dr., 6232 Neuenhain

DT 2252258

FARBWERKE HOECHST AG vormals Meister Lucius & Brüning

Aktenzeichen:

HOE 72/F 328

Datum: 24. Oktober 1972

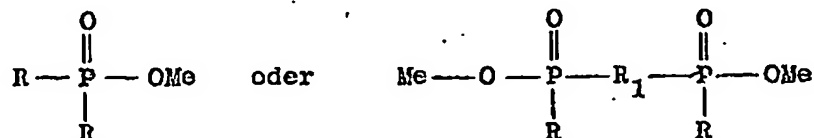
Dr. BU/sr

Schwerentflammbare thermoplastische Polyester

Es ist bekannt, daß Zusätze von rotem Phosphor oder Kohlenstoffverbindungen des Phosphors zu Thermoplasten das Brandverhalten der Polymeren beeinflussen und unter Umständen einen guten Flammenschutz bewirken können.

Die Schwierigkeit beim Einsatz phosphororganischer Verbindungen zur Flammfestausrüstung von gesättigten Polyestern besteht darin, daß dieselben unter den für die gesättigten Polyester notwendigen Herstell- bzw. Verarbeitungsbedingungen häufig zu geringe Stabilität zeigen, manchmal chemisch nicht ausreichend inert sind oder einen zu hohen Dampfdruck besitzen und sich daher bei thermischer Belastung des Polyesters - vor allem unter vermindertem Druck - verflüchtigen.

Es wurde nun gefunden, daß lineare, gesättigte Polyester, die Alkalisalze von Phosphin- oder Diphosphinsäuren der allgemeinen Formel



enthalten, wobei Me für ein Alkalimetall, vorzugsweise Natrium, steht und R gleiche oder verschiedene gesättigte, offenkettige, gegebenenfalls verzweigte oder cyclische Alkylreste, Arylreste oder Arylalkylenreste mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, R_1 gesättigte, offenkettige, gegebenenfalls verzweigte oder cyclische Alkylen-, Arylen- oder Arylenalkylenreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, vorzugsweise mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, bedeuten, eine hervorragende Flammfestigkeit aufweisen und ohne Schwierigkeiten hergestellt werden können.

Die Phosphorverbindungen, die in den erfindungsgemäßen flammfesten Polyestern enthalten sind, sind thermisch stabil, zersetzen gesättigte Polyester weder bei der Verarbeitung, noch beeinflussen sie den Herstellungsprozeß solcher Thermoplaste. Durch den salzartigen Charakter sind sie unter Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen für Polyester nicht flüchtig.

Als Beispiele der in dem erfindungsgemäßen Polyester enthaltenen Phosphorverbindungen seien erwähnt: die Alkalisalze von Dimethylphosphinsäure, Methyläthylphosphinsäure, Methylpropylphosphinsäure, Methylhexylphosphinsäure, Äthylphenylphosphinsäure, Diäthylphosphinsäure bzw. die Dialkalisalze von Äthan-1,2-di-(methylphosphinsäure), Äthan-1,2-di-(äthylphosphinsäure), Äthan-1,2-di-(phenylphosphinsäure) und Butan-1,2-di-(methylphosphinsäure).

Besonders bevorzugt werden die Natriumsalze der Phosphinsäuren, insbesondere von Dimethylphosphinsäure und Äthan-1,2-di-(methylphosphinsäure). Die Menge an Phosphinsäuresalz beträgt je nach Polyester und Flammutzerfordernis im allgemeinen 5,5 bis 35 Gewichtsprozent, vorzugsweise 6 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Polymeren. Zur Erzielung

einer etwa gleichen Flammfestigkeit benötigt man bei dem Polyäthylenterephthalat normalerweise weniger Phosphinsäuresalze als beispielsweise beim Polybutylenterephthalat.

Als linearen gesättigten Polyester sollen die Formmassen vorzugsweise ein Polyalkylenterephthalat, besonders Polyäthylenterephthalat, Polypropylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat, enthalten.

Statt Polyalkylenterephthalat können auch modifizierte Polyalkylenterephthalate eingesetzt werden, die neben Terephthalsäure noch andere aromatische oder auch aliphatische Dicarbonsäuren als Säurekomponenten, z. B. Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure oder Adipinsäure, enthalten. Ferner gehören auch modifizierte Polyalkylenterephthalate zu den erfindungsgemäßen Polyestern, die neben Äthylenglykol, Propandiol bzw. Butandiol als alkoholische Komponente noch andere Diöle, z. B. 1,4-Dimethylolcyclohexan oder Neopentylglykol enthalten. Die Menge an modifizierenden Säure- bzw. Diolkomponenten soll etwa 10 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Dicarbonsäure bzw. Diol, nicht übersteigen.

Der Polyesteranteil der Formmasse hat eine reduzierte spezifische Viskosität dl/g (gemessen an einer 1 %igen Lösung in Phenol/Tetrachloräthan 60 : 40 bei 25°C) zwischen 0,5 und 2,0, vorzugsweise zwischen 0,6 und 1,6.

Man kann auch zunächst Polyester mit niedrigerer reduzierter spezifischer Viskosität herstellen und durch Nachkondensieren, gegebenenfalls in der festen Phase, die gewünschte Viskosität herbeiführen.

Die Herstellung beispielsweise des Polyalkylenterephthalates erfolgt nach an sich bekannten Verfahren. Beispielsweise geht man von einem niederen Dialkylester der Terephthalsäure, vorzugsweise dem Dimethylester, aus und estert diesen mit einem Überschuß an Diol in Gegenwart geeigneter Katalysatoren zum Bis-Hydroxyalkylester der Terephthalsäure um. Dabei wird die Temperatur von 140°C auf 210°C bis 220°C erhöht. Der in Freiheit gesetzte aliphatische Alkohol wird abdestilliert. Zur Polykondensation, die bei Temperaturen von 210°C bis 280°C durchgeführt wird, wird der Druck stufenweise erniedrigt bis auf einen Wert von unterhalb 1 Torr.

Ein besonderer Vorteil der Erfindung besteht darin, daß die Phosphorverbindungen weder die Herstellung noch die Verarbeitung der Kondensate ungünstig beeinflussen.

Unterwirft man beispielsweise Diglykolterephthalat in Gegenwart des Natriumsalzes der Dimethylphosphinsäure einer katalytischen Schmelzkondensation, so wird diese durch den Fremdzusatz nicht beeinflusst. Der resultierende Polyester ist farblos, besitzt das zu erwartende Molekulargewicht, läßt sich in fester Phase nachkondensieren und auf üblichen Verarbeitungsmaschinen verspritzen.

Die Zugabe der Phosphorverbindungen zu Beginn der Umesterung oder Schmelzkondensation ist dabei nicht zwingend, man kann sie zu jedem beliebigen Zeitpunkt des Prozesses einbringen. Ebenso ist es möglich, die flammhemmenden Zusätze einem fertigen Polyester-Granulat beizumischen, diese Mischung direkt, beispielsweise auf Spritzgießmaschinen, zu verarbeiten oder vorher in einem Extruder aufzuschmelzen, zu granulieren und nach einem Trocknungsprozeß zu verarbeiten.

Die flammhemmenden Wirkung der zugesetzten Salze von Phosphinsäuren wird nach ASTM D. 635-68 an 127 x 12,7 x 1,3 mm-Stäbchen geprüft. Die erfindungsgemäßen Polyester sind je nach Konzentration des Flammenschutzmittels selbstverlöschend oder nicht brennbar. Beispielsweise wird durch einen Gehalt von 12,5 % des Natriumsalzes der Dimethylphosphinsäure in Polyäthylenterephthalat ein ausgezeichnete Flammschutz erreicht.

Neben den Phosphinsäuresalzen können dem Reaktionsansatz auch anorganische Fasermaterialien in üblichen Mengen zugesetzt werden. z. B. Glasfasern, aber auch Fasern aus Quarz, Asbest oder Kohlenstoff können eingesetzt werden.

Die Dicke speziell der Glasfasern beträgt 0,1 bis 50 Mikron, vorzugsweise 3 bis 15 Mikron, ihre Länge 0,01 bis 5 mm, vorzugsweise 0,05 bis 1 mm. Die Menge der Fasern beträgt bis zu 50 Gewichtsprozent, vorzugsweise 10 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf die flammfeste Polyesterformmasse.

Außerdem können die Formmassen zusätzlich auch bekannte andere Zusätze, wie Stabilisatoren, Gleitmittel, Farb- und Füllstoffe, Nukleierungsmittel und antistatisch wirkende Verbindungen enthalten. Die erfindungsgemäßen flammfesten Polyester eignen sich zur Herstellung von Formkörpern, Filmen, Fäden und Fasern, z. B. durch Verpressen, Spritzguß oder Extrusion. Beim Spritzguß von beispielsweise Polyäthylenterephthalat ist es vorteilhaft, die Form auf eine Temperatur von 20°C bis 160°C, vorzugsweise 100°C bis 150°C, zu bringen, da dann der Polyesteranteil der Formmasse mit Hilfe eines Nukleierungsmittels bis zu einem Grad kristallisiert, der eine hohe Steifigkeit und Härte der Formkörper gewährleistet. Die Formkörper zeichnen sich ferner durch geringen Schwund und hohe Dimensionsstabilität aus. Polybutylenterephthalat wird ohne Zusatz von Nukleierungsmittel in die nicht geheizte Form gespritzt.

Die aus den erfindungsgemäßen Polyestern hergestellten Formkörper besitzen eine hohe Steifigkeit und Härte und zeichnen sich durch geringen Schwund und hohe Dimensionsstabilität aus.

Die erfindungsgemäßen Polyester eignen sich besonders zur Herstellung von Gehäusen, Konstruktionsteilen elektrischer Apparate, mechanischen Übertragungsteilen in Automaten, Hohlkörpern, Bauteile in Großrechenanlagen und empfindlichen elektronischen Apparaten, ferner von Folien, Fasern und Fäden.

Beispiel 1

Ein Gemisch aus 1000 Gewichtsteilen Dimethylterephthalat, 800 Gewichtsteilen Äthylenglykol und 0,31 Gewichtsteilen Manganacetat wird allmählich unter Rühren auf 225°C gebracht, wobei Methanol über eine Kolonne bis zur Beendigung der Umesterung abdestilliert wird. Nach Zugabe von 150 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Dimethylphosphinsäure und 0,35 Gewichtsteilen Germaniumphosphit wird die Polykondensation unter Erhöhung der Temperatur auf 275°C bei einem Enddruck von 0,1 Torr durchgeführt. Der fertige Polyester besitzt eine reduzierte spezifische Viskosität von 0,77 dl/g. Nach dem Austrag aus dem Kondensationskessel wird der Polyesterstrang granuliert, und das Granulat durch Feststoffkondensation bei 240°C und 0,1 bis 0,2 Torr auf eine reduzierte spezifische Viskosität von 1,47 dl/g gebracht. Das Polyestergranulat läßt sich bei einer Temperatur zwischen 230°C und 250°C und einem Druck von 5 bis 100 at einwandfrei zu 1,3 mm dicken Platten pressen. Daraus werden Prüfstäbchen mit den Maßen 127 x 12,7 mm geschnitten. Nach ASTM D 635-68 läßt sich an diesen Prüfkörpern die flammhemmende Wirkung zeigen. Die Werte sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 2

790 Gewichtsteile Dimethylterephthalat, 790 Gewichtsteile Butandiol-1,4 und 340 Gewichtsteile des Natriumsalzes der Dimethylphosphinsäure werden unter Stickstoff auf 210°C erhitzt und mit einem Ti-Katalysator versetzt. Unter Rühren wird das freigesetzte Methanol bis zur Beendigung der Umesterungsreaktion über eine Kolonne abdestilliert. Die Temperatur wird langsam auf 230°C gesteigert und gleichzeitig bis zum Endvakuum von 0,1 Torr evakuiert. Nach Erreichen des Endvakuums wird

die Temperatur langsam bis zum Endwert von 260°C erhöht. Der analog zu Beispiel 1 ausgetragene und granuliert Polyester hatte eine reduzierte spezifische Viskosität von 1,26 dl/g.

Das Brennverhalten wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 3

Polyäthylenterephthalat wird in gemahlener Form mit 11 Gewichtsprozent des Dinatriumsalzes der Äthan-1,2-di-(methylphosphinsäure) homogen vermischt und anschließend wie in Beispiel 1 zu Platten verpreßt und die daraus hergestellten Prüfstäbchen nach ASTM D 635-68 getestet.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Polyäthylenterephthalat wurde wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch ohne Zusatz des Phosphinsäuresalzes, hergestellt und nach ASTM D 635-68 getestet.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

Polybutylenterephthalat wurde wie in Beispiel 2 beschrieben, jedoch ohne Zusatz des Phosphinsäuresalzes, hergestellt und dem Brennbarkeitstest nach ASTM D 635-68 unterzogen.

Beurteilung
nach ASTM D 635-68

Gew.-%
Zusatz

Zusatz

RSV Preßplatte
dl/g

Polyester

Beispiel

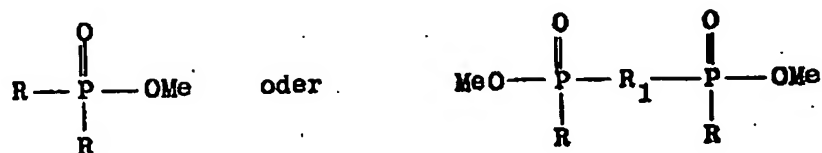
1	Polyäthylen- terephthalat	0,68	Natriumsalz der Dimethylphosphinsäure	12,5	nicht brennbar
2	Polybutylen- terephthalat	1,17	Natriumsalz der Dimethylphosphinsäure	28	nicht brennbar
3	Polyäthylen- terephthalat	0,73	Dinatriumsalz der Äthan-1,2-di(methyl- phosphinsäure)	11	nicht brennbar
4	Polyäthylen- terephthalat	0,86	-	-	brennbar
5	Polybutylen- terephthalat	1,05	-	-	brennbar

409819/0961

2252258

Patentansprüche

1. Thermoplastische Polyester, dadurch gekennzeichnet, daß sie Alkalisalze von Phosphin- bzw. Diphosphinsäuren der allgemeinen Formel



wobei Me für ein Alkalimetall steht und R gleiche oder verschiedene gesättigte, offenkettige, gegebenenfalls verzweigte oder cyclische Alkylreste, Arylreste oder Arylalkylenreste mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen, R₁ gesättigte, offenkettige, gegebenenfalls verzweigte oder cyclische Alkylreste, Arylenreste oder Arylenalkylenreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylrest bedeuten, enthalten.

2. Polyester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der flammhemmenden Zusatzkomponente zwischen 5,5 und 35 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Polymeren, liegt.

3. Polyester nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die linearen gesättigten Polyester eine reduzierte spezifische Viskosität zwischen 0,5 und 2,5 dl/g, vorzugsweise zwischen 0,6 und 2,0, besitzen.

4. Polyester nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyestermassen mit Füllstoffen, wie Glasfasern, verstärkt sind.

5. Verwendung von Polyestern nach Anspruch 1 bis 4 zur Herstellung von Formkörpern nach dem Spritzguß-, Formpreß- und Extrusionsverfahren.

6. Verwendung von Polyestern nach Anspruch 1 bis 3 zur Herstellung von Filmen, Fäden und Fasern.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.